

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-208828

(43)Date of publication of application : 28.07.2000

(51)Int.Cl.

H01L 41/24

H01L 41/09

H01L 41/22

H03H 3/02

H03H 9/17

(21)Application number : 11-007677

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 14.01.1999

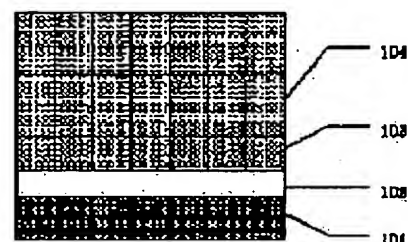
(72)Inventor : TAMURA HIROAKI  
HASEGAWA KAZUMASA

## (54) PIEZOELECTRIC THIN FILM ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a film without generating cracks by arranging a lower electrode on a substrate and further arranging a piezoelectric thin film on the lower electrode so that the piezoelectric thin film may have a composition distribution in the thickness direction of film.

SOLUTION: A lower electrode 102 is formed on a substrate 101, and an amorphous precursor film is formed on the lower electrode 102, and then the amorphous precursor film is heated and baked to form a piezoelectric thin film. The piezoelectric thin film constitutes a crystal lattice 103 belonging to rhombohedral system (pseudo cubic system) and a crystal lattice 104 contained in a tetragonal system in which a C axis is vertical to the substrate so that a composition distribution may be formed in the thickness direction of film and an area be formed inclining in composition in the thicknesswise direction of film. Thus, a piezoelectric thin film whose crystal orientation is arranged in-a desired direction can be formed without generating cracks.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-208828

(P2000-208828A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 L	41/24	H 0 1 L 41/22	A 5 J 1 0 8
	41/09	H 0 3 H 3/02	B
	41/22	9/17	A
H 0 3 H	3/02	H 0 1 L 41/08	C
	9/17	41/22	Z
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-7677

(22) 出願日 平成11年1月14日 (1999.1.14)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 田村 博明

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 長谷川 和正

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100093388

弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

Fターム (参考) 5J108 BB04 CC01 FF03 KK01 KK02

MM11

(54) 【発明の名称】 圧電体薄膜素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ソルゲル法によって圧電体薄膜を基板上に作製する場合、薄膜に働く内部応力によって、所望の結晶配向性を得ることが困難であった。

【解決手段】 圧電体薄膜に膜厚方向に組成傾斜した領域を設ける。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-208828

(43)Date of publication of application : 28.07.2000

(51)Int.Cl.

H01L 41/24

H01L 41/09

H01L 41/22

H03H 3/02

H03H 9/17

(21)Application number : 11-007677

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 14.01.1999

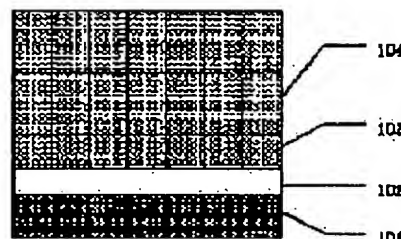
(72)Inventor : TAMURA HIROAKI  
HASEGAWA KAZUMASA

## (54) PIEZOELECTRIC THIN FILM ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a film without generating cracks by arranging a lower electrode on a substrate and further arranging a piezoelectric thin film on the lower electrode so that the piezoelectric thin film may have a composition distribution in the thickness direction of film.

SOLUTION: A lower electrode 102 is formed on a substrate 101, and an amorphous precursor film is formed on the lower electrode 102, and then the amorphous precursor film is heated and baked to form a piezoelectric thin film. The piezoelectric thin film constitutes a crystal lattice 103 belonging to rhombohedral system (pseudo cubic system) and a crystal lattice 104 contained in a tetragonal system in which a C axis is vertical to the substrate so that a composition distribution may be formed in the thickness direction of film and an area be formed inclining in composition in the thicknesswise direction of film. Thus, a piezoelectric thin film whose crystal orientation is arranged in a desired direction can be formed without generating cracks.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-208828

(P2000-208828A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000.7.28)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 41/24		H 0 1 L 41/22	A 5 J 1 0 8
41/09		H 0 3 H 3/02	B
41/22		9/17	A
H 0 3 H 3/02		H 0 1 L 41/08	C
9/17		41/22	Z
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-7677

(22) 出願日 平成11年1月14日 (1999.1.14)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 田村 博明

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 長谷川 和正

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100093388

弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

Fターム(参考) 5J108 B804 CC01 FF03 KK01 KK02

MM11

(54) 【発明の名称】 圧電体薄膜素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ソルゲル法によって圧電体薄膜を基板上に作製する場合、薄膜に働く内部応力によって、所望の結晶配向性を得ることが困難であった。

【解決手段】 圧電体薄膜に膜厚方向に組成傾斜した領域を設ける。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板と、前記基板上に下電極を配置し、前記下電極上に圧電体薄膜を配置し、前記圧電体薄膜上に上電極を配置した圧電体薄膜素子において、前記圧電体薄膜が膜厚方向の組成分布を有することを特徴とする圧電体薄膜素子。

【請求項2】基板と、前記基板上に下電極を配置し、前記下電極上に圧電体薄膜を配置し、前記圧電体薄膜上に上電極を配置した圧電体薄膜素子において、前記圧電体薄膜が膜厚方向に組成傾斜した領域を有することを特徴とする圧電体薄膜素子。

【請求項3】前記圧電体薄膜が $ABO_3$ の化学式で表されるペロブスカイト型構造の酸化物であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の圧電体薄膜素子。

【請求項4】1) 基板上に下電極を形成する工程と、2) 前記下電極上に非晶質状前駆体膜を形成する工程と、3) 前記非晶質状前駆体膜を加熱焼成し圧電体薄膜を形成する工程と、4) 前記圧電体薄膜上に上電極を形成する工程よりなる圧電体薄膜素子の製造方法において、前記非晶質状前駆体膜に膜厚方向の組成分布を持たせることを特徴とする圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項5】1) 基板上に下電極を形成する工程と、2) 前記下電極上に非晶質状前駆体膜を形成する工程と、3) 前記非晶質状前駆体膜を加熱焼成し圧電体薄膜を形成する工程と、4) 前記圧電体薄膜上に上電極を形成する工程よりなる圧電体薄膜素子の製造方法において、前記非晶質状前駆体膜の膜厚方向に組成の傾斜を設けることを特徴とする圧電体薄膜素子の製造方法。

【請求項6】1) 基板上に下電極を形成する工程と、2) 前記下電極上に非晶質状前駆体膜を形成する工程と、3) 前記非晶質状前駆体膜を加熱焼成し圧電体薄膜を形成する工程と、4) 前記圧電体薄膜上に上電極を形成する工程よりなる圧電体薄膜素子の製造方法において、3) の前記非晶質状前駆体膜を加熱焼成する工程において、基板裏面からのみ加熱することを特徴とする請求項4または請求項5記載の圧電体薄膜素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電性を利用した薄膜素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の薄膜化技術の進歩とともに、圧電体を薄膜化してデバイスとして利用する試みがなされている。特に $ABO_3$ の化学式で表されるペロブスカイト型構造の結晶構造を有する酸化物の中には、優れた圧電性を示す材料が多数存在し、薄膜素子への応用が期待されている。

【0003】薄膜を作製する手法としては、大別して二種類の方法が挙げらる。ひとつは、エピタキシャル成長による方法であり、もうひとつは所望の結晶膜の前駆体

である非晶質膜を形成した後、これを焼成もしくは光照射などによって外部からエネルギーを与えることによって結晶性薄膜を得る方法である。後者はいわゆるポストアニール方式に代表される成膜法である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前述のポストアニール方式の代表例としてゾルゲル法を挙げることができる。この手法は他の成膜法と比較して格段に優れた組成制御性を有する。微妙な組成比によって圧電特性が著しく変化する圧電材料の薄膜化にはもっとも適した方法のひとつであると考えられている。ところが十分な組成制御性がなされているに関わらず、作製された薄膜は十分な圧電特性が得られているとは言い難い。

【0005】薄膜の特性を左右する主要因のひとつとして、薄膜の結晶性が挙げられる。圧電性と密接に関連のある諸物性は、結晶方位によって異方性が存在する。このため薄膜の結晶配向性が圧電特性に大きな影響を与えているものと指摘されている。所望の結晶配向性を得ることが、薄膜の圧電性を最大限発揮させるために不可欠であり、たとえばペロブスカイト型正方晶のc軸方向に配向した薄膜を得ることが、薄膜の圧電性をより効果的に発現させるために有効であると考えられている。ところがゾルゲル法では、基板上に形成した前駆体膜を加熱することによってはじめて結晶性薄膜が得られる。前駆体膜はアモルファス状態であるため、結晶化に際して体積収縮が起こる。このため、薄膜自身には引っ張り応力が発生し、ひとつの結晶格子に着目すると、c軸方向が基板面と平行になってしまう傾向が強い。すなわち、基板にたいして垂直方向にc軸配向した圧電体薄膜が得難いという問題点を有していた。

【0006】また、上述の薄膜の収縮による応力以外にも、基板と圧電体薄膜との組み合わせに起因する内部応力が発生する。基板上的前駆体膜は600℃以上の高温加熱によって結晶化させるが、焼成後は基板温度を室温まで下げる。このとき基板と薄膜の熱膨張率の差によって基板が変形する。薄膜に引っ張り応力が働くときは、上述のように高度にc軸配向させることは困難である。また、圧縮あるいは引っ張りどちらの応力であっても、基板の変形に起因する応力であり、薄膜にはきわめて大きな応力が作用することになる。薄膜自身にクラックが発生しやすく、良質な圧電体薄膜が得られないという問題点を有していた。

【0007】また、焼成された圧電体薄膜は、この上にさらに上電極が形成される。上電極/圧電体薄膜/下電極/基板という層構成の多層膜を所望の形状と大きさにパターンニングすることによって素子が形成される。ところが焼成された直後の圧電体薄膜はその構成単位である結晶の自発分極がランダムな方向を向いている。このため素子としての機能を持たせるためには、素子の一つ一つに分極処理を施す必要がある。ところが、微細加工技

術の発展とともに同一基板上に非常に微小な多数の素子を高密度で配列することができるようになってきた。その結果、すべての素子を均一に分極し、安定した圧電性を発現させることがきわめて困難であるという問題点を有している。

【0008】本発明は、所望の結晶方位に配向した圧電体薄膜をクラックを発生させることなく成膜することを目的としている。また本発明は、焼成後に分極処理を施さなくても既に圧電性を示す圧電体薄膜を得ることを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の圧電体薄膜素子は、基板と、前記基板上に下電極を配置し、前記下電極上に圧電体薄膜を配置し、前記圧電体薄膜上に上電極を配置した圧電体薄膜素子において、前記圧電体薄膜が

1. 膜厚方向の組成分布を有すること
  2. 膜厚方向に組成傾斜した領域を有すること
  3.  $ABO_3$ の化学式で表されるペロブスカイト型構造の酸化物であること
- を特徴とする。

【0010】上記構成によれば、所望の結晶方位に配向した圧電体薄膜が得られ、薄膜自身の圧電性が最大限発揮されるという効果が期待される。

【0011】本発明の圧電体薄膜素子の製造方法は、

- 1) 基板上に下電極を形成する工程と、2) 前記下電極上に非晶質状前駆体膜を形成する工程と、3) 前記非晶質状前駆体膜を加熱焼成し圧電体薄膜を形成する工程と、4) 前記圧電体薄膜上に上電極を形成する工程よりなる圧電体薄膜素子の製造方法において、前記2)工程で、非晶質状前駆体膜に

1. 膜厚方向の組成分布を持たせること
2. 厚方向の組成に傾斜を設けること

を特徴とする。また、前記3)工程では基板裏面からのみ加熱することを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】一般にゾルゲル法によってセラミックス薄膜を作製する場合、まず原料ゾルの塗布と乾燥を多数回繰り返すことによって非晶質状前駆体膜を形成し、これを最後に一括焼成することによって結晶性薄膜を得る。予め組成比を変えたゾルを用意し、これらを適当な順番で塗布乾燥することによって非晶質状前駆体膜の段階で互いに組成の異なる層構造を持たせることができる。これを焼成すると、元素の拡散によって膜厚方向に組成傾斜を持たせることができる。

【0013】結晶化温度では立方晶系に属し、構造的に異方性がない結晶も、降温過程で結晶系は変化する。たとえば代表的な圧電体であるチタン酸ジルコン酸鉛（以下PZTと表記）ではチタンの含有量が多いときは正方晶系に変化する。このため、はじめ立方晶のc軸配向（(001)配向）であっても、引っ張り応力下ではc軸が基板

面に平行になりやすい。すなわち(100)あるいは(010)配向となり、分極軸が基板と垂直方向に立ちにくい。ところが組成がチタンリッチからジルコニウムリッチに膜厚方向で組成傾斜している領域に注目すると、結晶化後の降温過程を経た後は菱面体晶系（擬立方晶）の結晶格子が正方晶系の結晶格子に連続してつながっている。組成傾斜のため格子定数にギャップがなく、隣接する結晶格子同士が切れないためである。このため正方晶系領域における結晶格子の各軸は勝手な方位を選択できなくなる。この束縛によって、c軸は基板面に垂直方向を向いた状態で維持される。単結晶とみなせる領域においては、正方晶系のc軸はすべて基板にたいして垂直方向を向く。すなわちc軸配向率が高くなる。薄膜に占める単結晶領域が大きいほど、このような組成傾斜に起因したc軸配向が実現しやすく、圧電性がより効果的に得られる。

【0014】また、薄膜の結晶化過程では、結晶中に格子欠陥が生じ易い。格子欠陥は微視的な領域では電荷のアンバランスを引き起こす。組成が傾斜している領域では、正または負の余剰電荷もまた濃度勾配を持つ。組成傾斜が膜厚方向であるときは、基板にたいして垂直方向に余剰電荷の濃度勾配が生じる。したがってこの領域では膜厚方向の電界が発生している。結晶化温度から冷却されるときに、個々の結晶格子は結晶系が変化して自発分極を有するが、この自発分極は電界の方向に揃いやすくなる。すなわちこの領域では膜厚方向に既に分極された状態が実現している。薄膜の膜厚方向に一部このような自発分極が揃った領域があることによって、外部電界はより効果的に薄膜に印加される。効率的な分極処理によって圧電体薄膜は本来の性能を十分に発揮する。

【0015】以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

【0016】（実施例1）基板として $SrTiO_3$ を用意した。この片面に下電極として $RuO_2$ をスパッタによって成膜し、この $RuO_2$ 層にたいして広角法をもちいたX線（ $Cu-K\alpha$ ）回折パターンを得たところ、(001)優先配向であることがわかった。

【0017】原料ゾル液の溶媒として、2-n-ブトキシエタノールをもちいた。これに、酢酸鉛、酢酸マグネシウム、ジルコニウムアセチルアセトナート、チタニウムテトライソプロポキシドならびにベンタエトキシニオブを適量溶解し、所望濃度に調整した。ここで本実施例では、溶液中のジルコニウムとチタンの濃度比のみを変えた溶液を2種類用意し、これらをゾル1、ゾル2とする。それぞれジルコニウムとチタンの濃度比が $Zr/Ti=75/25$ 、 $52/48$ となるように原料の仕込み量を調整した。これらのゾル液を上述の $RuO_2$ 下電極上にスピンコートによって塗布し、これをホットプレート上で乾燥させた。この塗布と乾燥の過程を繰り返すことによって所望の膜厚の前駆体膜が形成される。本実施例では、まず下電極上



にゾル1を塗布乾燥した。この前駆体膜を第1層とする。次にこの第1層の上にゾル2を塗布、乾燥し、これを第2層とする。第3層以降はゾル2の塗布と乾燥を第5層まで同様に繰り返して前駆体膜を形成した(試料1)。一方、比較のため従来法による試料も作製した。本実施例においては、第1層から第5層まで、すべての層をゾル2の塗布と乾燥を繰り返して形成し、これを前駆体膜とした(試料2)。次に、試料1、試料2ともに急速昇温ランプアニール(以下RTAと表記)によって焼成した。このときランプ照射は基板裏面からのみとし、酸素雰囲気にて基板裏面を900℃まで昇温した。この状態で1分間保持することによって結晶性薄膜を得た。

【0018】焼成後の試料1と試料2にたいして広角法をもちいたX線(Cu-K $\alpha$ )回折パターンを得た。その結果、試料1のPZT薄膜では(001)面からの回折ピーク強度がもっとも強く、c軸優先配向であることがわかった。一方、試料2では(100)あるいは(101)面からの回折ピークしか観測されず、a軸配向(b軸)配向膜であることがわかった。

【0019】さらに両サンプルにスパッタによって白金の上電極を形成し、これと下電極との間の起電力測定から圧電定数(d31)を求めた。結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

	試料1	試料2
d31(pC/N)	300	150

【0021】上記表1から明らかなように、試料1の圧電定数は試料2に比べて非常に大きな値を示し、試料1がより優れた圧電特性を有する薄膜であることがわかった。

【0022】基板上的前駆体膜は基板裏面からのみ加熱することによって焼成される。したがって前駆体膜の下電極に接する部分がまずはじめに結晶化温度に達する。このため下電極上に発生した結晶核をもとに基板表面に向かって一方向に結晶化が進む。この様子は、走査型電子顕微鏡(以下SEMと表記)による観察によって、柱(コラム)状構造として認められる。さらに透過電子顕微鏡(以下TEMと表記)による像からは、一つの柱状構造は格子レベルで連続している単結晶領域であることがわかる。結晶核は、下電極の結晶構造を反映して成長していくため、個々のコラムがそれぞれ(001)配向となっている。結晶化温度において、このコラムの構成単位である結晶格子は立方晶である。降温過程で正方晶系へ相転移するが、試料1では下電極側に膜厚方向の組成傾斜領域が存在し、ジルコニウムリッチな領域では菱面体晶系(擬立方晶)へと相転移する結晶格子がある。同じコラム内にあって、これに連続している正方晶系の格子は束縛された状態となる。すなわち引っ張り応力下でも、c軸(<001>軸)は基板と垂直な方向に向いた状態が維持される。一方、膜厚方向で組成が一定である場合

は、試料2のように正方晶系の結晶格子は、コラム内で一斉にc軸を基板と平行な方向に向けてしまう。試料1と2の結晶配向性をそれぞれ模式的に図1、図2に示す。

【0023】結晶配向性の違いは電気的な特性となって現れ、圧電性に大きな影響を与える。本実施例では組成傾斜に起因してc軸配向した圧電体薄膜が、より優れた圧電特性を示すことが確かめられた。

【0024】(実施例2)基板として表面を熱酸化したシリコンウェハを用意し、この上に下電極としてスパッタによって白金を成膜した。次に原料ゾル液の溶媒として、2-n-ブトキシエタノールをもちい、これに酢酸鉛、酢酸マグネシウム、ジルコニウムアセチルアセトナート、チタニウムテトライソプロポキシドならびにペンタエトキシニオブを適量溶解し、所望濃度に調整した。ここで溶液中の鉛濃度のみ変えた溶液を2種類用意した。ここでは、PZTとして結晶化したとき、化学量論的な鉛組成になる溶液をゾルAとする。またゾルAの1.10倍の鉛を含有する溶液をゾルBとする。

【0025】基板上にゾルAを塗布し、この上に2層目としてゾルBを塗布した後、RTAによって焼成した(試料3)。また比較のため、1層目、2層目ともにゾルAを塗布して焼成した試料(試料4)も用意した。両試料ともに、広角法によるX線回折パターンから単相のPZT薄膜であることがわかった。

【0026】次に試料1、試料2ともにスパッタによって白金の上電極を形成し、これと下電極との間の起電力測定から圧電定数(d31)を求めた。測定はDCバイアスによる分極処理の前後でおこなった。結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

	d31(pC/N)	
	分極処理前	分極処理後
試料3	150	300
試料4	10	200

【0028】上記表2に示されるように、試料3は分極処理前でも大きな圧電定数を有する。成膜された状態で既に優れた圧電特性を有していることがわかった。さらに、分極処理後も、試料3は試料4にくらべて大きな圧電定数を有する。試料3がより優れた圧電特性を持つ薄膜であることがわかった。

【0029】試料3は予め前駆体膜の段階で鉛含有量に膜厚方向の分布を設けた。焼成時に鉛は拡散し、結晶化の時点で鉛含有量は膜厚方向に傾斜している。鉛含有量の差に付随して余剰電荷もまた同時に膜厚方向の濃度勾配を持っている。したがって微小な領域に着目すると、余剰電荷量の差に起因した膜厚方向の電界が存在している。このため、結晶化した薄膜は内部に電界が存在した状態で降温過程を経ることになる。発生した自発分極は、この膜厚方向の内部電界と同じ方向に揃いやすくな

る。その結果、分極処理を施さなくても圧電性を有するという優れた特性を持った薄膜が得られた。さらに分極処理をおこなう際は、もともとある程度膜厚方向に向いている自発分極の影響によって、処理前はランダムな方向を向いていた自発分極も揃いやすくなる。より効果的な分極処理となるため、薄膜の圧電性はさらに向上した。

【0030】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明の傾斜した組成領域を持つ圧電体薄膜は、所望の結晶方位に配向制御されているため、優れた圧電特性を示す。また、焼成された時点で既に自発分極が膜厚方向にそろっているため分極処理を必用としない。また、より効果的な分極処理が可能になるため、優れた圧電性を引き出すことがで

\*きる。

【図面の簡単な説明】

【図1】試料1の結晶配向性を示すための模式的な図。

【図2】試料2の結晶配向性を示すための模式的な図。

【符号の説明】

101. 基板

102. 下電極

103. 菱面体晶系（擬立方晶）に属する結晶格子

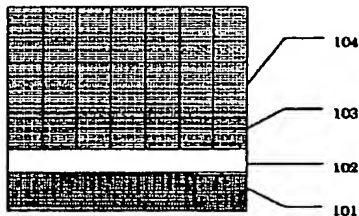
104. c軸が基板にたいして垂直である正方晶系に属する結晶格子

201. 基板

202. 下電極

203. c軸が基板にたいして平行である正方晶系に属する結晶格子

【図1】



【図2】

